

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-096792
(43)Date of publication of application : 12.04.1996

(51)Int.CI. H01M 2/34
H01M 10/44

(21)Application number : 06-257510 (71)Applicant : MITSUBISHI CABLE IND LTD

(22)Date of filing : 26.09.1994 (72)Inventor : KAMAUCHI MASAHIRO

(54) LITHIUM BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a lithium battery with quick responding capability to the generation of abnormality such as over-current by quickly operating a circuit cut-off means to cut off a circuit in a short time when abnormality such as over-current and sharp heat generation arises.

CONSTITUTION: A positive electrode, layer 2 and a negative electrode layer 4 are arranged on each side of a separator 3, and PTC layers 1, 5 are formed on at least one side of the positive electrode layer 2 and the negative electrode layer 4. Since the PTC layer is located near or closely to the positive electrode layer or the negative electrode layer, responding capability of circuit cut-off to the generation of abnormality such as over-current is quickened and reliability is enhanced.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-96792

(43)公開日 平成8年(1996)4月12日

(51)Int.Cl.⁶

H 01 M 2/34
10/44

識別記号 庁内整理番号

A
P

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全5頁)

(21)出願番号

特願平6-257510

(22)出願日

平成6年(1994)9月26日

(71)出願人 000003263

三菱電線工業株式会社

兵庫県尼崎市東向島西之町8番地

(72)発明者 鎌内 正治

兵庫県尼崎市東向島西之町8番地 三菱電
線工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 藤本 勉

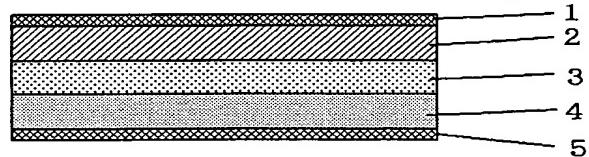
(54)【発明の名称】 Li電池

(57)【要約】

【目的】 過電流や急激な発熱等の異常が発生した場合に回路遮断手段が速やかに機能して回路を短時間に遮断し、過電流等の異常発生に対する回路遮断の応答性や信頼性に優れるLi電池を得ること。

【構成】 セパレータ(3)を介して正極層(2)と負極層(4)を有してなり、その正極層と負極層の少なくとも一方の外側にPTC層(1, 5)を有するLi電池。

【効果】 正極層や負極層の近隣ないし隣接にPTC層を有して過電流等の異常発生に対する回路遮断の応答性や信頼性に優れる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 セパレータを介して正極層と負極層を有してなり、その正極層と負極層の少なくとも一方の外側にPTC層を有することを特徴とするLi電池。

【請求項2】 正極層が集電体に付設されており、かつその正極層と集電体との間にPTC層が介在する請求項1に記載のLi電池。

【請求項3】 負極層が集電体に付設されており、かつその負極層と集電体との間にPTC層が介在する請求項1又は2に記載のLi電池。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、過電流や急激な発熱等が生じた場合の回路遮断の応答性に優れるLi電池に関する。

[0002]

【従来の技術】Li電池は、高起電力、高容量でエネルギー密度が大きいことなどから、過電流や急激な発熱等の異常が発生した場合に、電池の回路を遮断できる安全手段を設けることが要求される。

【0003】従来、回路遮断用の安全手段を設けたLi電池としては、図5の如く電池11の外部回路12にPTC素子13からなる回路遮断装置を設けたもの、あるいは図6の如く電池14の缶19内に絶縁層18を介して付設された正極端子15、17などの端子部にPTC素子16からなる回路遮断装置を設けたものが知られていた。

【0004】しかしながら、いずれの場合にも、Li電池に過電流や急激な発熱等の異常が発生した際にその回路遮断装置が機能して回路が遮断されるまでに長時間を要し、応答性や信頼性に劣る問題点があった。

[0 0 0 5]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、過電流や急激な発熱等の異常が発生した場合に回路遮断手段が速やかに機能して回路を短時間に遮断し、過電流等の異常発生に対する回路遮断の応答性や信頼性に優れるLi電池を得ることを目的とする。

[0 0 0 6]

【課題を解決するための手段】本発明は、セパレータを介して正極層と負極層を有してなり、その正極層と負極層の少なくとも一方の外側にPTC層を有することを特徴とするLi電池を提供するものである。

[0007]

【実施態様の例示】PTC層は、例えばアセチレンブラック配合のポリエチレンなどからなるPTC(positive temperature coefficient)材料で形成されるが、それは正極層又は負極層を付設するための集電体に予め密着状態で設けたものが好ましい。

[0008]

【作用】PTC層は、そのPTC層を正極層や負極層の

近隣に、好ましくは正極層や負極層に隣接して配置することで、過電流や急激な発熱等の異常が発生した場合にPTC層が速やかに機能して回路を短時間に遮断し、過電流等の異常発生に対する回路遮断の応答性や信頼性に優れるLi電池が形成される。

[0009]

【実施例】本発明のLi電池は、セパレータを介して正極層と負極層を有してなり、その正極層と負極層の少なくとも一方の外側にPTC層を有するものである。その

10 例を図1、図2、図3に示した。1、5がPTC層、2が正極層、3がセパレータ、4が負極層である。また6、7は、集電体テープである。

【0010】図例から明らかな如く、本発明においてはセパレータ3を介した正極層2と負極層4の外側の少なくとも一方にPTC層1(5)が介在する形態に形成されていればよく、その他の点については従来に準じて一次や二次の電池を形成することができる。電池形態なども使用目的等に応じて適宜に決定でき、例えばコイン型やボタン型、あるいはスパイラル構造を有する円筒型や角型、さらには積層構造を有する角型などの任意な形態とすることができる。

【0011】従って正極層、負極層の形態については、電池形態などに応じて適宜に決定され、図1～図3に例示の如く正極層2や負極層4がPTC層1、5を介して集電体6、7に付設された形態や、PTC層自体を集電体とする形態などとされる。

【0012】ちなみに正極層については、カーボンやセラミック系のもの、共役系ポリマー等の有機導電性物質系のものなどの適宜なものを用いて形成することができ、公知物のいずれも用いられる。前記セラミック系正極層の例としては、Liを含有する、Ti、Mo、Cu、Nb、V、Mn、Cr、Ni、Fe、Co、P等の金属の複合酸化物、硫化物、セレン化物、V₂O₅などがあげられる。

【0013】前記したLi含有のセラミック系正極層の具体例としては、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 、 LiCoO_2 、 LiCrO_2 、 LiFeO_2 、 LiVO_2 、 $\text{Li}_{w}\text{Co}_{1-x-y}\text{M}_x\text{P}_y\text{O}_{2+z}$ （ただし、Mは1種又は2種以上）の遷移金属、wは $0 < w \leq 2$ 、xは $0 \leq x < 1$ 、yは $0 < y < 1$ 、zは $-1 \leq z \leq 4$ である。）、あるいはLiないしLi・Coのリン酸塩及び／又はCoないしLi・Coの酸化物を成分として1モルのLiあたり0.1モル以上のCoと0.2モル以上のPを含有するものなどを活物質とするものがあげられる。

【0014】また負極層についても、カーボン、特に黒鉛系のものや、Li系のものなどの適宜なものを用いて形成することができ、公知物のいずれも用いられる。前記 Li系負極層の例としては、例えばリチウム又はリチウム合金を用いたものなどがあげられる。そのリチウム合

金としては、Liと、例えばAl、Pb、Sn、In、Bi、Ag、Ba、Ca、Hg、Pd、Pt、Sr、Teなどの金属との2元又は3元以上の合金に、必要に応じてSi、Cd、Zn、La等を添加したものなどがあげられる。

【0015】前記のリチウム合金からなる負極の具体例としては、例えばAl、Bi、Sn又はIn等とLiとの金属間化合物などからなるLi合金、LiとPbの合金にLa等を添加して機械的特性を改善したもの、あるいはAg、Al、Mg、Zn又はCaの少なくとも1種からなるX成分を含むLi-X-Te系合金などを用いたもののがあげられる。リチウム合金におけるリチウム以外の成分の含有量は、原子比に基づいて40%以下、就中5~30%、特に10~20%が好ましい。

【0016】二次電池を形成する場合、その充放電のサイクル寿命、高起電力性、高放電容量性、高エネルギー密度性などの点より特に好ましく用いられるリチウム合金は、Li-Ag-Te系合金からなるLi:Ag:Teの原子比が80~150:1~20:0.001~30のものなどであり、Liを80原子%以上含有するものである。

【0017】正極層、負極層の形成は、例えば前記活物質等の極形成材を必要に応じてアセチレンブラックやケッテンブラック、黒鉛等の導電材料、及びポリテトラフルオロエチレンやポリエチレン、ポリフッ化ビニリデンやエチレン・プロピレン・ジエン共重合体等の結着剤と共に、キャスティング方式や圧縮成形方式、ロール成形方式やドクターブレード方式、圧延方式や熱間押出方式などの適宜な方式で形成する方法や、各種の蒸着方式や溶融メッキ方式などにより膜形成する方法などで行うことができる。正極層や負極層の厚さは、500μm以下、就中300μm以下、特に5~200μmが一般的であるが1mmを超える厚さとするときもあり、その厚さは適宜に決定することができる。

【0018】前記の正極層や負極層を形成する場合に、その付設ベースとしてテープ形態等の集電体を用いることで、集電体に付設した形態の正極層や負極層を得ることができる。集電体としては、例えば銅、アルミニウム、銀等の導電性に優れる金属などからなる導電性支持基材が用いられる。集電体の厚さは、電極の使用目的等に応じて適宜に決定され、一般には100μm以下、就中、薄型化の点より5~50μm、特に10~30μmとされる。

【0019】前記した溶融メッキ方式を適用する場合には、特に負極層を形成する場合には導電性支持基材の上に必要に応じて拡散バリア層や濡れ促進材層等を設けたものなども用いられる。拡散バリア層は、溶融メッキ時にそのメッキ成分が導電性支持基材を侵食することの防止を目的とするもので、その形成には、例えばニッケルやコバルト、鉄などのメッキ成分と反応しにくい適宜な導体を用いることができる。

【0020】拡散バリア層の上に必要に応じて設けられる濡れ促進材層は、溶融メッキ時におけるメッキ液の濡れを促進して凹凸化などの電極表面性状の悪化を防止し、溶融メッキによる平坦かつ均一なコーティング層を形成して良質の負極用等の活物質層が形成されやすくなることを目的とする。濡れ促進材層の形成には、メッキ成分と親和性の適宜な導体、好ましくはメッキ成分と反応しやすいその化学親和性に優れるものを用いよう。その例としては銀、銅、亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、バリウム、ビスマス、インジウム、鉛、白金、パラジウム、スズなどがあげられる。

【0021】拡散バリア層や濡れ促進材層の形成は、例えば電気メッキ方式、無電解メッキ方式、物理的ないし化学的蒸着方式などの適宜な方式で行うことができる。拡散バリア層、濡れ促進材層の厚さは0.01~5μmが一般的である。

【0022】なお溶融メッキ層の形成は、例えば集電体テープをアルゴンガスやヘリウムガス等の不活性ガスの雰囲気下にある溶融メッキ浴に導入してそのコーティング層を形成する方式や、コーティング層形成後そのコーティング層を急冷処理する方式などにより行うことができる。またその溶融メッキ層が負極層である場合には、その上に例えばLiF、Li₃PO₄、Li₂S、LiC₁、Li₂CO₃などのLiイオンを透過する性質を有するLiイオン透過薄膜を設けることもできる。Liイオン透過薄膜は、負極層と電解液との接触を防止してデンライトの成長を防止するためのものであり、その付設は例えば溶液浸漬方式、電解液添加物方式、気相反応方式、低温蒸着方式などにより行うことができる。

【0023】PTC層は、PTC材料により形成することができる。用いるPTC材料については特に限定はなく、その例としては、カーボンブラック配合のプラスチックなどがあげられる。そのカーボンブラックとしては、例えばアセチレンブラック、ケッテンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、サーマルブラック、ランプブラックなどの適宜なものを用いよう。またプラスチックとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体などの適宜なものを用いよう。さらにチタン酸バリウム等のセラミックなども用いよう。

【0024】PTC層は、PTC材料を塗布する方式や注形する方式などの適宜な方式により、塗布層やフィルム状物などの適宜な形態で得ることができる。本発明においてPTC層は、セパレータを介して配置した正極層と負極層の少なくとも一方の外側に設けられが、その配置位置については図1~3に例示した如く適宜に決定することができ、2層以上を配置することもできる。

【0025】PTC層の好ましい配置形態は、過電流や急激な発熱等の異常が発生した場合における応答速度の点より、正極層や負極層の近隣、就中、正極層や負極層

に隣接して、特に密着状態に配置したものである。密着配置は、シート状のPTC層、又はシート状の正極層等に正極層等又はPTC層を付設する方式などにより達成することができる。また集電体にPTC層を設け、その上に正極層又は負極層を付設する方式などによっても達成でき、適宜な方式で密着配置を達成することができる。

【0026】正極層と負極層の間に介在させるセパレータとしては、例えばポリプロピレンやポリエチレン等からなる多孔性ポリマーフィルムやガラスフィルター、不織布の如き多孔性素材からなる多孔質絶縁膜、あるいは固体電解質などの適宜なものを用いることができる。前記の多孔質絶縁膜からなるセパレータは、膜内に電解液を保持させるタイプのものであり、その保持は多孔質絶縁膜に電解液を含浸させたり、充填する方式、あるいは電池缶内に電解液を充填する方式などにより達成される。

【0027】上記したように本発明のLi電池は、セパレータを介した正極層と負極層の少なくとも一方の外側にPTC層を有していればよく、その一次や二次の電池構造については適宜に決定しうるものである。PTC層を配置した電池の具体例を図4に示した。これはコイン型のLi二次電池を示したものであり、21, 27は電池缶、22はNi板からなる集電体、23は集電体に付設したPTC層、24はPTC層の上に付設した正極層、25は電解質含有の多孔質絶縁膜からなるセパレータ、26は負極層、28は絶縁封止材である。シート状の正極層と負極層をセパレータを介して積層したものを捲回したものなどからなる捲回型のLi二次電池などについても前記コイン型電池に準じてPTC層を介在させることができる。

【0028】なおLi電池の形成に際しては、電解質が用いられるが、その電解質としては、Liイオンの移動を可能とした適宜なものを用いることができる。その例としては、塩類電解性ポリマーにリチウム塩を混合してなるものの如き固体電解質、エステルやエーテル等の有機溶媒にリチウム塩を溶解させてなる非水電解液系のものなどがあげられる。

【0029】前記の塩類電解性ポリマーの代表例としては、ポリエチレンオキシド、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビニルアルコール、それらの誘導体や混合物、複合体などがあげられる。なお上記したように固体電解質の場合には、それが正・負極間のセパレータを兼ねうる利点を有している。

【0030】また前記有機溶媒の代表例としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテ

ル、1, 3-ジオキソラン、蟻酸メチル、蟻酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、それらの混合物などがあげられる。

【0031】リチウム塩の代表例としては、LiI、LiCF₃SO₃、Li(CF₂SO₂)₂、LiBF₄、LiClO₄、LiAlCl₄、Li₂GeF₆、LiPF₆、LiSCN、LiAsF₆などがあげられる。電解液におけるリチウム塩濃度は0.1~3モル/リットルが一般的で10あるが、これに限定されない。なお非水溶液系電解液の形成に際しては、寿命や放電容量、起電力等の電池特性の向上などを目的として、必要に応じて2-メチルフラン、チオフェン、ピロール、クラウンエーテル、Li錯イオン形成剤（大環状化合物等）などの有機添加物を添加することもできる。

【0032】実施例1
幅3.9.5mm、厚さ20μmのAlテープの両面に、厚さ3μmのPTCテープを加熱圧着した後、その片面に正極層形成用のペーストをコーティングし、200℃の電気炉にて乾燥させた後、Alテープの他面側にも同様にして正極層を付設して全厚が400μmのシートを形成し、それより長さ400mmのピースを切り出して圧延機により全厚を200μmに圧縮し、そのピースの片端における長さ20mm部分のPTC層及び正極層を剥離して、その部分にリード線を溶接したのち120℃で3時間乾燥させて、正極シートを得た。

【0033】前記において、PTCテープはポリエチレンとアセチレンブラックの混練物をロール展開して形成した。また正極層形成用のペーストは、硝酸リチウムと水酸化ニッケルをLi:Ni=1:1のモル比で混合し、それをアルミニナ製坩堝に入れて700℃で24時間、酸素気流中で焼成処理し、LiNiO₂からなる正極活性物質を調製し、それを遊星型ボールミルで粉碎して分粒したのち、その粒径20μm以下の粉末90重量部、アセチレンブラック7重量部、ポリフッ化ビニリデン3重量部、及びN-メチル-2-ピロリドン97重量部を混合して得た。なお前記のLiNiO₂粉末をX線回折法にて測定した結果、JCPDSカードのNo. 9-63と良好に一致し、空間群R3mのLiNiO₂と40同定された。

【0034】一方、幅41mm、厚さ10μmのCuテープの全面に厚さ0.5μmのAgの電気メッキ層と、その上に厚さ2μmのNiの電気メッキ層を有する集電体テープを高純度アルゴン雰囲気中にて、リチウム合金の溶融メッキ浴(250℃)に2m/分の速度で連続的に導入し通過させ、絞り治具にて両面におけるコーティング厚をそれぞれ20μmに調節し、そのテープより長さ420mmのピースを切り出して負極シートを連続的に得た。前記のリチウム合金としては、Li:Ag:Te=90:10:0.1の原子比からなるLi-Ag-Te50

合金を用いた。

【0035】次に、前記で得た正極シートと負極シートを、厚さ25μmの多孔質ポリプロピレンフィルムからなるセパレータを介在させた状態で捲回して電池缶に収納し3mlの電解液を注入して単3型の二次電池を形成した。なお電解液にはエチレンカーボネート／ジエチルカーボネート（体積比1/1）の混合液1リットルに1モルのLiPF₆を溶解させたものを用いた。

【0036】比較例

A1テープにPTC層を設けない以外は実施例1に準じて電池を形成し、その外部回路に実施例1に準じたPTC素子を組み込んでLi二次電池を得た（図5）。

【0037】評価試験

ショートテスト

実施例1、比較例で得た二次電池の正極・負極間に電流計を取り付けて導線によりショートテストを行った。前記の結果を図7に示した。

【0038】過熱挙動

実施例1、比較例で得た二次電池の正極・負極間に電流計を取り付け、さらに500Ωの負荷抵抗を取り付けた状態で、その電池の放電中に電池缶をガスバーナで加熱し、その際の電流の挙動を調べた。前記の結果を図8に示した。

【0039】

【発明の効果】本発明によれば、正極層や負極層の近隣ないし隣接にPTC層を有して、過電流や急激な発熱等の異常が発生した場合にPTC層が速やかに応答して回路を短時間に遮断し、過電流等の異常発生に対する回路遮断の応答性や信頼性に優れて、発火等に対する安全性に優れるLi電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例の断面図。

【図2】他の実施例の断面図。

【図3】さらに他の実施例の断面図。

【図4】電池構造例の説明図。

【図5】従来例の説明図。

【図6】他の従来例の説明図。

【図7】ショートテスト結果を示したグラフ。

【図8】過熱時の電流挙動テスト結果を示したグラフ。

【符号の説明】

1, 5 : PTC層

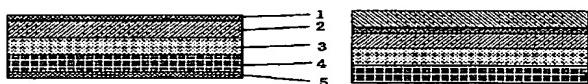
2 : 正極層

20 3 : セパレータ

4 : 負極層

6, 7 : 集電体テープ

【図1】



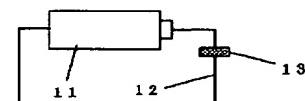
【図2】



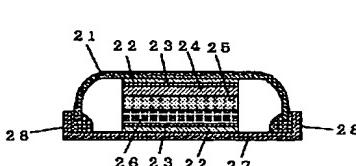
【図3】



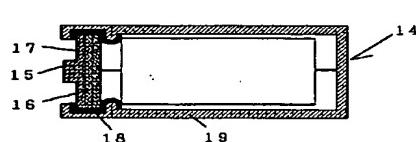
【図5】



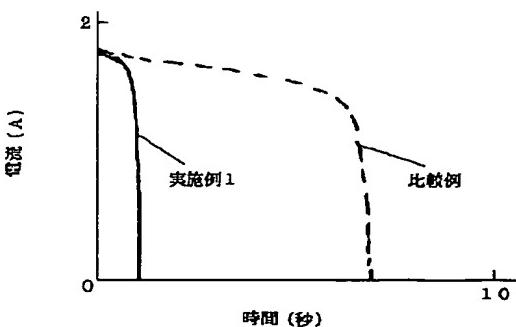
【図4】



【図6】



【図7】



【図8】

